

공고특허10-02748

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)(51) Int. Cl. 6
F16L 11/00(45) 공고일자 2000년12월15일
(11) 공고번호 10-0274821
(24) 등록일자 2000년09월16일

(21) 출원번호	10-1993-0006948	(65) 공개번호	특1993-0021991
(22) 출원일자	1993년04월26일	(43) 공개일자	1993년11월23일
(30) 우선권주장	4214383.7 1992년04월30일 독일(DE)		
(73) 특허권자	에엠에스-인벤탉 아게 엔지니어링 한스 올리히 스위스, 체하-8002 쥐리히, 젤 나우슈트라쎄 16		
(72) 발명자	스토펠만 조르그 스위스연방, 체하 7402 보나두즈 스키퍼스트라쎄 14 제호 베르나드 스위스연방, 체하 7203 프리미스 뢰피위쎄그		
(74) 대리인	김윤배 이법일		

심사관: 김준환

(54) 다층 폴리머 호스 또는 파이프 도관

요약

본 발명은 연료에 대한 배리어로서 작용하는 적어도 하나의 폴리에스테르 배리어층을 포함하는 다층 폴리머 호스 또는 파이프 도관인 것이다. 본 발명의 호스 또는 도관의 바람직한 형태는 내부 폴리아미드 보호층, 외부 폴리아미드 보호층, 배리어층과 내부 보호층사이의 접착촉진층, 배리어층과 외부 보호층사이의 또 다른 접착촉진층을 갖는 것이다.

대표도

도1

명세서

[발명의 명칭] 다층 폴리머 호스 또는 파이프 도관 [도면의 간단한 설명] 제1도는 여러 가지 폴리머 필름의 FAM A, MA35 순수 메탄올에 대한 투과도를 DIN 51604A으로 시험하여 나타낸 그래프이다.

[발명의 상세한 설명] 본 발명은 기체 또는 액체 매체를 위한 다수 폴리머층으로 이루어져 있고 연료에 대해 개선된 배리어(barrier)효과를 보이는 호스 또는 파이프 도관에 관한 것이다.

폴리머로 된 파이프 도관과 유연성 튜브에 대해서는 잘 알려져 있으며, 냉각 및 브레이크 유체는 물론 연료라인을 위해서 빈번히 사용되고 있다. 특히, 폴리아미드, 특히 폴리아미드 11과 폴리아미드 12의 연료 라인에 예를 들어서 W. Kohlhammer, Stuttgart-Berlin-Koln-Mainz(1985)을 통해 공개된 "Kunststoffe und Elastomers in der Praxis" (플라스틱과 엘라스토머의 실제상의 문제)에서 검토된 바 있다.

이러한 파이프 도관의 문제점은 이들 벽면을 통과하는 보통 연료의 투과도면에서 특히, 최근에 일고 있는 환경보호 및 안전성을 고려해 볼 때 상당히 만족스럽지 못하다. 이러한 파이프 도관의 또 다른 문제점은 연료의 일부 성분에 대해 폴리머의 흡수능이 크기 때문에 도관의 팽창을 유발하게 되고, 도관의 길이에 변화를 주게 된다는 것이다.

이 때문에, 폴리아미드 11 또는 폴리아미드 12의 단일한 균질층으로 이루어진 소위 모노파이프를 개선시키는데 연구작업이 있어왔으며, 특별한 폴리머 배리어층을 갖는 폴리머 다층파이프로의 전환이 가능하게 되었다.

DE 35 10 395 C2, DE 38 27 092와 EP 428 834 A2에 에틸렌/비닐 알코올 코폴리머 배리어층의 연료 라인이 소개되었지만, 원하는 배리어 특성을 가지고 있는 에틸렌/비닐 알코올 코폴리머는 글히 깨지기 쉬우며, 파손시 아주 낮은 신장성

을 갖고 있다. 이러한 이유때문에, 이들 폴리머들은 아주 얇은 두께일 경우에만 사용될 수 있었다. 게다가, 압출처리할 때 특히 열가소성 폴리머와 동시압출을 할 때, 이들 폴리머들은 220℃이상의 처리온도에서 열안정성이 없어지게 된다. 이러한 온도에서, 이들 폴리머의 가교결합이 일어나고, 겔입자형성을 유도하게 된다. 이러한 에틸렌/비닐 알코올 코폴리머를 박으로 개발할 때, 겔 입자형성을 즉시 확인할 수 있고, 시각 및 심미적인 이유로 거부감을 유발하게 된다. 염색된 두꺼운 표면의 파이프에서, 겔입자는 보이지 않지만, 품질이 떨어지게 되어 극히 엄격한 품질보증 요구가 필요하게 된다.

DE 38 21 723 C1에는 연속된 폴리올레핀 내부피막과 폴리아미드 외부 보호층을 갖는 3층 파이프가 제안되어 있다. 이 현과 투과성 측정의 결과로, 폴리올레핀이 알코올에 대해 우수한 베리어성이 있음을 알 수 있으며, 탄화수소에 대해서는 리아미드가 우수한 베리어성이 있음을 알 수 있다. 하지만, 보통 자동차를 위한 연료는 탄화수소와 알코올의 혼합물로 되었다.

첨부도면 제 1도에서 표시한 바와 같이, 단일 폴리머 성분의 베리어값은 연료 혼합물에는 적용시킬 수 없으며, 투과성의 제는 특히 연료성분에 대해 우수한 베리어효과를 갖는 각각의 폴리머가 다층 구조에 의해서도 만족스럽게 해결될 수 없는 것이다. 베리어층으로서 플루오르 폴리머를 사용하는 것이 알려져 있지만, 이러한 폴리머들은 비용이 매우 비쌌뿐 아니라 가공처리와 처분하기가 어렵고, 동시압출처리시 복합체 결합에 있어서 매우 낮다.

따라서, 본 발명의 목적은 상기에 기재한 단점이 없이 환경보호와 안전규정을 위해 충분히 낮은 투과성을 갖는 호스나 파이프 도관을 제공하는데 있다.

이하 본 발명을 상세히 설명한다.

본 발명자들은 놀라움게도 폴리에스테르가 자동차 연료에 대해 우수한 베리어성을 갖고 있음을 알게 되었다. 이러한 차단 효과는 순수한 탄화수소, 순수한 알코올 및 이들의 혼합물에 대해서 예측할 수 없을 정도로 높으며, 비교적 광범위한 농도 범위 이상으로도 알코올의 비율을 변화시킬 수 있다.

본 발명은 적어도 하나의 폴리에스테르 베리어층을 갖는 장벽효과를 보이는 다층 폴리머로 된 호스 또는 파이프 도관인 것이다.

본 발명에 따른 다층 호스 또는 파이프 도관은 다음과 같은 잇점이 있다.

1. 베리어층을 형성하기 위한 폴리에스테르의 우수한 가공성과 폴리부틸렌 테레프탈레이트의 우수한 특이성.
2. 보통 사용되는 자동차 연료에 대한 폴리에스테르와 특히 폴리부틸렌 테레프탈레이트의 우수한 베리어 효과; 이 효과는 에틸렌-비닐 알코올 코폴리머 보다 우수하며, 원료 물질의 비용도 저렴하다.

이와 같은 본 발명은 더욱 상세히 설명하면 다음과 같다.

본 발명에서 대표적인 폴리에스테르는 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리부틸렌 테레프탈레이트(PBT), 폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN)이다. 폴리에스테르-형성성분으로서 테레프탈산과 이소프탈산을 첨가하는 것이 적당하다. 또한, 폴리에테를 연결 세그먼트와의 블록 코폴리에테르 에스테르도 사용될 수 있다.

본 발명에 따른 다층 도관에 의하여 폴리아미드 11 또는 폴리아미드 12와 비교해서 폴리에스테르의 낮은 가수분해 안정성이 보상받게 된다. 이와 유사하게, 적어도 하나의 폴리에스테르를 기초로 하는 베리어층에 적어도 하나의 폴리아미드 보호층이 있는 다층 파이프를 사용함으로써 PET 또는 PBT의 낮은 충격인성을 피할 수 있다. 그 이유는 개질되지 않은 PET 또는 PBT 파이프는 SAE J 844에 따른 저온 충격시험을 통과하지 못하기 때문이다.

보통, 폴리에스테르와 폴리아미드간의 결합은 불충분하기 때문에, 접착 촉진제를 제공하는 것이 바람직하다. 적당한 것으로는 열역학적인 면에서 폴리에스테르와 폴리아미드에 대해 적어도 부분적인 양립성을 보이는 열가소적으로 처리가능한 폴리머가 좋다. 특히 적당한 것으로는 폴리에테르와 폴리에스테르 우레탄을 포함하는 폴리우레탄류가 좋다. 이와 유사하게, 폴리에테르 폴리아미드류, 폴리에테르 에스테르 폴리아미드류, 폴리에테르 에스테르 에테르 폴리아미드류 또는 이들 혼합물과 같은 폴리아미드 엘라스토머류가 사용될 수 있다.

다른 가능한 접착촉진제로는 폴리에스테르 및 폴리아미드와 반응하는 관능기를 소유하는 폴리머들이 있다. 이들은 폴리올레핀류, 폴리프로필렌류와 같은 말레인산 무수물(MA)과 그래프트된 폴리올레핀류와 MA와 그래프트된 코폴리올레핀류, 플록스 스티렌-부타디엔-스티렌 블록 코폴리머 또는 스티렌-(에틸렌-코부틸렌)-스티렌 블록 코폴리머(셀사의 크라톤 G를 포함한다. MA 이외에, 디부틸 말레인산염 또는 아크릴산이 그래프트 성분으로 사용될 수 있다. 더우기, 에폭시드기로 강화된 폴리머류는 접착촉진제로서 효과적이며, 또한, 상기에 언급한 반응성기와와의 조합에 유용하다.

본 발명에 따른 호스나 파이프 도관의 보호층은 바람직하기로는 폴리아미드로 이루어져 있다. 폴리아미드로서는 탄소원자수가 4 내지 44인 지방족 락탐 또는 오메가-아미노카르복실산의 중축합체 또는 탄소원자수가 6 내지 20인 방향족 오메가-

아미노산의 중축합체가 바람직하다.

탄소원자수가 각각 2 내지 44인 적어도 하나의 디아민과 적어도 하나의 디카르복실산의 축합체도 바람직하다. 이러한 디아민의 예로는, 에틸렌 디아민, 1,4-디아미노부탄, 1,6-디아미노헥산, 1,10-디아미노데칸, 1,12-디아미노도데칸, 메타-파라-크실릴렌디아민, 시클로헥실디메틸아민, 비스-(p-아미노시클로헥실)-메탄 및 이들의 저급 알킬 유도체들이 있다.

그리고, 디카르복실산의 예로는 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 피멜산, 수베르산, 아젤라산, 도데칸디카르복실산, 1,6-클로헥산디카르복실산, 테레프탈산, 이소프탈산 및 나프탈렌디카르복실산이 있다.

특히, 바람직한 것으로는, PA 6; PA 11; PA 12; PA 12, 12; PA 10, 12; PA 6,12; PA 6,9; PA6,T; PA 6,I; PA 12,T; PA 12,I 및 PA 12/6,T 및 이들 혼합물의 호모폴리아미드류와 코폴리아미드류이다.

본 발명에 따른 폴리아미드류는 UV 및 열안정화제, 결정화촉진제, 가소제, 발화지연제, 윤활제, 무기충전제, 전기전도를 가시기는 첨가제와 같은 보통의 첨가제를 포함하게 된다. 특정한 구현예로서, 외부 보호층은 폴리에틸렌 테레프탈레이트 이루어질 수 있거나 내부 보호층은 폴리올레핀, 바람직하기로는 관능기를 갖는 개질된 폴리올레핀일 수 있다.

본 발명의 도관이 베리어층으로서 폴리비닐 알코올을 포함하는 다층 파이프보다 낮은 투과도를 갖는데, 이것을 알코올을 함유하는 기술인에 대해서는 더욱 확실하다. 이 도관은 자동차부품에서 사용되는 통상의 연료, 모터 오일, 산에 대해 화학적으로 안정하며, 제빙염, 특히 염화아연에 대해서도 화학적으로 안정하다. 본 발명에 따른 호스와 파이프 도관은 부식성 연료(발효가스)에 의한 산화공정에 잘 견디고, 상승된 온도와 복사선(radiation)에 대해 안정하다. 이들은 저온에서 우수한 충격 인성을 나타내므로 -40℃에서의 SAE J 844에 따른 충격시험을 통과하게 된다. 파열압도 가솔린 도관에 적용될 수 있는 기준에 일치한다. 이 도관은 가열에 의해 변형시킬 수 있기 때문에 복잡한 기하학적인 배열로 쉽게 할 수 있다.

내부쪽에서 외부쪽으로 층의 구조에 대한 여러 가지 예는 다음과 같다.

PA/PUR/PBTPA/PUR/PBT/PUR/PAPBT/PUR/PAPO/그라프트된 PO/PA/PUR/PBTPO/PBTPO/PBT/PUR/PA상기 표에서, PA는 폴리아미드PUR은 폴리우레탄PBT는 폴리부틸렌 테레프탈레이트PO는 폴리올레핀본 발명에 따른 호스 또는 파이프 도관의 바람직한 구현예로는 폴리아미드, 바람직하게는 PA 12 내부 및/또는 외부 보호층, 폴리부틸렌 테레프탈레이트 베리어층을 갖는 3층 또는 5층 도관이며, 여기에는 각각의 폴리아미드층에 대해 접착촉진층, 바람직하게는 폴리우레탄 접착촉진층이 포함된다. 가장 바람직한 구현예로는, 각각의 연료성분에 대한 베리어효과 때문에 베리어층을 내부층으로 하는 경우이다.

본 발명에 따른 호스나 파이프 도관의 층두께는 한정할 필요는 없지만, 다음과 같이 하는 것이 바람직하다.

보호층 두께 0.2 - 0.6 mm

베리어층 두께 0.2 - 0.7 mm

접착촉진층 두께 0.05 - 0.3 mm

특히 유리하기로는, 제작 및 사용시에 복잡함이 없다면 베리어 층의 두께를 2.0mm까지 할 수 있다. 하지만, 본 발명에 따른 호스나 파이프 도관은 개선된 베리어 효과 때문에, 얇은 벽면 두께로 생산하는 것도 특히 바람직하며, 그래서 종래기술에 따른 도관 보다 보다 비용이 더 들을 수도 있다.

또한, 가능하다면, 호스나 파이프 도관의 벽면을 환상(環狀) 또는 나선선 파상형으로 제공할 수 있고, 보호층을 대전방지; 내충격성을 갖게 만들 수 있고 또한, 종래 기술에 따른 가소제 및/또는 다른 첨가제로 개질시킬 수도 있다. 이들은 유리 또는 유사 섬유를 첨가시켜서 길이를 안정화시킬 수 있다.

실시예에서 사용된 재료와 시험은 다음과 같다.

폴리부틸렌 테레프탈레이트 : 그릴페트(GRILPET) XE 3060(EMS-CHEMIEAG)폴리에스테르 우레탄 : 데스모판(DESMPAN) 588 (BAYER AG)가소화된 PA 12 : 그릴아미드(GRILAMID) L25W40X (EMS-CHEMIE AG)가소화된 PA 6 그릴론(GRILON) R47HW (EMS-CHEMIE AG)폴리비닐 알코올 : 에이발(EVAL) Ec-F접착촉진제 PP, 그라프트된 MSA : 3153 (EMS-CHEMIE AG)폴리프로필렌 : 노발렌(Novalen) 1300E저밀도 폴리에틸렌 : 다우(Dow) 150L15 : 그릴아미드 12 네이츨PA 6 : 그릴론 F 40 네이츨MXDA 6 : m-크실릴렌디아민과 아디프산을 기초로 하는 폴리아미드(미츠비시 카세이 케미칼)투과도 측정은 다이내믹 측정장치로 60℃와 4 바아의 압력하에서 수행하였다. 본 발명에 따른 도관을 DIN 51604 B에 따라 시험하였고, FAM B를 사용하였다. 이 FAM B는 42.25% 톨루엔, 25.35% 이소옥탄, 12.68% 디이소부틸렌, 4.23% 에탄올, 15% 메탄올 및 0.5% 물로 이루어진 것이다. 여기서 모든 %는 부피%이다.

추가해서, M35를 시험하였다. 그 결과, g/m

2/h으로 XE 3060(비교실시에 3)타입과 다층 구조(실시에 1과 2)중에서 폴리부틸렌 테레프탈레이트의 우수성이 증명되었다. DIN 5160A에 따라 50 μ m 두께의 필름에 대한 투과성 시험을 위해, 연료 FAM A, M35(Haltermann Normbenzin과 메탄올 35부피%)와 메탄올을 사용하였다. FAM A는 50% 톨루엔, 30% 이소옥탄, 15% 디이소부필렌 및 5% 에탄올의 혼합물이다. 여기서 모든 %는 부피%이다.

[실시에 1]본 실시예의 도관은 두께가 0.6 mm인 XE 3060 내부층을 갖고 있다. 중앙의 층은 데스모판 588이고, 두께는 0.1 mm이다. 외부층은 L25W40X(PA 12)이고, 두께는 0.3 mm이다. 파이프의 전체 직경은 8 mm이다.

[실시에 2]내부층의 두께는 0.3 mm이고, L25W40X(PA 12)로 만든 것이며, 중앙의 층은 데모스판 588이고, 두께는 0.1 mm이다. 외부층은 XE 3060이고, 두께는 0.6 mm이다. 전체 직경은 8 mm이다. 본질적으로, 실시예 1의 내부층은 실시예 2의 외부층이고, 실시예 1의 외부층은 실시예 2의 내부층이다.

[비교실시에 1]두께가 1 mm이고, 직경이 8 mm인 L25W40X로 만든 단일 파이프이다.

[비교실시에 2]이 실시예에는 독일 특허 제 35 10 395호에 따른 것이다. 즉, 5개 층의 총 두께는 1 mm이고, 직경은 8 mm이다. 안쪽에서 바깥쪽으로, 0.45 mm 두께의 R47HW(PA 6), 0.15 mm 두께의 에이벌 Ec-F, 0.05 mm 두께의 R47HW, 0.05 mm 두께의 XE 3153 및 0.3 mm 두께의 L25W40X(PA 12)로 층을 이루고 있다.

[비교실시에 3]벽면 두께가 1 mm, 직경이 8 mm인 XE 3060으로 만든 단일 파이프이다.

앞의 구현예들의 투과도를 측정하여 그 결과를 다음 표 1에 나타내었다.

[표 1] 투과도(g/m²/h) 투과도(g/m²/h) FAM B HALTERMANN/35%메탄올 실시예 1 1.1 1.1

실시에 2 2.1 2.2

비교실시에 1 22.8 33.0

비교실시에 2 5.1 5.6

비교실시에 3 0.8 1.4

본 발명의 특정한 구현예에서 한정된 숫자는 단지 명백히하기 위해 기재한 것이며, 그럼에도 불구하고, 여기에 첨부한 청구의 범위의 특징을 광범위하게 해석할 수 있고 그 이외에는 제한하지 않는다.

(57)청구의 범위

청구항1

적어도 하나의 폴리에스테르 베리어층, 적어도 하나의 폴리아미드 보호층 및 상기 폴리에스테르와 폴리아미드 사이의 적어도 하나의 폴리우레탄 접착 촉진층을 갖는 장벽효과를 보이는 다층 폴리머 호스 또는 파이프 도관.

청구항2

제1항에 있어서, 상기 폴리에스테르는 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 폴리에틸렌 나프탈레이트 및 이들의 혼합물로 구성된 군에서 선택하여서 되는 다층 폴리머 호스 또는 파이프 도관.

청구항3

제1항에 있어서, 상기 폴리아미드는 PA 6; PA 11; PA 12; PA 12, 12; PA 10, 12; PA 6,12; PA 6,9; PA6,T; PA 6,I; PA 12,T; PA 12,I 및 PA 12/6,T 및 이들의 혼합물로 구성된 군에서 선택하여서 되는 다층 폴리머 호스 또는 파이프 도관.

청구항4

제1항에 있어서, 상기 폴리우레탄류는 폴리에테르 우레탄류, 폴리에스테르 우레탄류 및 이들의 혼합물로 구성된 군에서 선택하여서 되는 다층 폴리머 호스 또는 파이프 도관.

청구항5

제1항에 있어서, 상기 베리어층은 내부층인 다층 폴리머 호스 또는 파이프 도관.

청구항6

제1항에 있어서, 적어도 하나의 폴리아미드 내부보호층 또는 적어도 하나의 폴리아미드 외부보호층이 제공되어 있고, 베리어층은 폴리부틸렌 테레프탈레이트이며, 상기 접착촉진층은 상기 폴리에틸렌 테레프탈레이트와 상기 보호층 사이에 있는 다층 폴리머 호스 또는 파이프 도관.

청구항7

제1항에 있어서, 폴리부틸렌 테레프탈레이트층, 폴리아미드 보호층 및 그 사이의 접착촉진층으로 이루어진 3층 도관인 다층 폴리머 호스 또는 파이프 도관.

청구항8

제1항에 있어서, 폴리아미드 내부층과 외부층, 상기 두 접착촉진층 사이에 있는 폴리부틸렌 테레프탈레이트 베리어층, 상기 베리어층과 상기 내부층 사이에 있는 하나의 접착촉진층 및 상기 베리어층과 상기 외부층 사이에 있는 다른 접착촉진층으로 이루어진 5층 도관인 다층 폴리머 호스 또는 파이프 도관.

도면

도면1

